

DOCKET NO.: 273074US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kyouyu YASUDA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/14440

INTERNATIONAL FILING DATE: November 13, 2003

FOR: PHOTOCURING RESIN COMPOSITION, MEDICAL DEVICE USING SAME AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-345526	28 November 2002
Japan	2003-033152	12 February 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/14440. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Surinder Sachar

Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

10/536909
Rec'd PCT/P10 03/14440
27 MAY 2005
13.11.03
#2

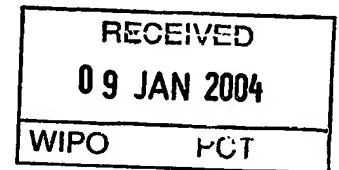
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年11月28日.

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-345526
[ST. 10/C]: [JP2002-345526]



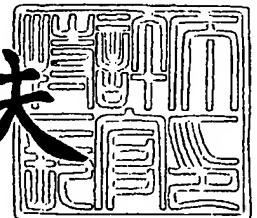
出 願 人
Applicant(s): JSR株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3105926

【書類名】 特許願

【整理番号】 J010-10186

【提出日】 平成14年11月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 保田 慶友

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 横山 泰明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 別所 信夫

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧村 浩次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9912908

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光硬化性組成物およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 光増感作用を有する、炭素クラスターおよび／またはその誘導体、
(B) 分子内に複数のヘテロ環を有する化合物、
および、必要に応じて
(C) 非感光性樹脂
を含有することを特徴とする光硬化性組成物。

【請求項 2】

分子内にシロキサン結合を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 1
に記載の光硬化性組成物。

【請求項 3】

前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体 (A)、分子内にヘテロ環を有
する化合物 (B) および非感光性樹脂 (C) の少なくとも 1 つが、分子内にシロ
キサン結合を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 2 に記載の光硬化
性組成物。

【請求項 4】

分子内にシロキサン結合を有する化合物が、溶媒を除く光硬化性組成物中に 1
～30 重量%含まれることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の光硬化性組成
物。

【請求項 5】

前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体 (A) が、フラーレン、カーボ
ンナノチューブ、カーボンナノホーンおよびそれらの誘導体よりなる群から選ば
れる 1 種以上を含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の光硬
化性組成物。

【請求項 6】

前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体 (A) が、フラーレンおよびフ
ラーレン誘導体から選ばれる 1 種以上を含有することを特徴とする請求項 1～5

のいずれかに記載の光硬化性組成物。

【請求項 7】

前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、化学修飾されたフラーレンを含有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の光硬化性組成物。

【請求項 8】

前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、フラーレン C₆₀ とフラーレン C₇₀ の合計が 50～90 重量％であるフラーレンを含有することを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の光硬化性組成物。

【請求項 9】

前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、ヘテロ環を有する炭素クラスターの誘導体を含有することを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の光硬化性組成物。

【請求項 10】

前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）100 重量部中において、フラーレンおよびフラーレン誘導体の合計が、50～100 重量部であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の光硬化性組成物。

【請求項 11】

分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）が、側鎖にヘテロ環を有するポリマーを含有することを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の光硬化性組成物。

【請求項 12】

側鎖にヘテロ環を有するポリマーが、アクリル系ポリマー、エポキシ系ポリマーおよびポリイミド系ポリマーよりなる群から選ばれるポリマーと、ヘテロ環を有する化合物とを反応させて得られるポリマーであることを特徴とする請求項 11 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 13】

側鎖にヘテロ環を有するポリマーが、ポリイミド系ポリマーと、ヘテロ環を有する化合物とを反応させて得られ、少なくとも 1 つの末端にヘテロ環を有するポ

リマーであることを特徴とする請求項 11 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 14】

分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) が、分子量が 200～100,000 の化合物を含有することを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の光硬化性組成物。

【請求項 15】

分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) が、ヘテロ環としてフラン環および／またはチオフェン環を有する化合物であることを特徴とする請求項 1～14 のいずれかに記載の光硬化性組成物。

【請求項 16】

請求項 1～15 のいずれかに記載の光硬化性組成物からなることを特徴とするネガ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、炭素クラスターを増感剤として用いた光硬化性組成物に関する。詳しくは、本発明は、ネガ型（架橋型）フォトレジスト組成物として好適に使用できるとともに、各種部材への被覆を形成する材料としても使用できる、光硬化性組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

半導体素子などの製造では、基板上にレジスト組成物の薄膜を形成し、光、放射線などを照射した後、現像することによるパターン形成が一般的に行われている。

光、放射線などにより架橋を生じるネガ型のフォトレジストとしては、たとえば、スチルバゾール変性ポリビニルアルコールやベンゾフェノン等の光ラジカル発生剤と、多価アクリレートとの混合物が知られている。このレジストは、g 線 (436nm) や i 線 (366nm) 等の光源を照射して硬化させることができる。

【0003】

しかしながら、半導体素子などのサイズの微細化、パターンの高集積化に伴い、より微細なパターンを高精度に形成しうるレジストが望まれており、より高感度かつ高解像度の感光性組成物の出現が望まれている。

このような状況において、フラーレンを用いたレジストが提案されている。たとえば、特許文献1には、フラーレンと、アジド化合物などの感光剤感光材料組成物が、また、特許文献2には、メタクリルアミド基などの感光基を付加したフラーレンをレジストとして用いることがそれぞれ記載されており、X線または電子線に対して効果が優れることが開示されている。また、特許文献3には、主鎖にフラーレンを有するフラーレンとオルガノシランとの共重合体が、主鎖にケイ素原子を有することにより感光性樹脂としての機能をもつことが開示されている。さらに、特許文献4および特許文献5には、樹脂と感光剤を有するレジストに、フラーレンを混入することで、短波長で好適に露光でき、レジスト膜のエッチング耐性、解像度などを向上させることが開示されている。しかしながらこれらのレジストでは、電子線、放射線あるいは短波長光などを照射して露光する必要があるため、装置コスト、安全性の観点から、紫外線または可視光の照射により好適に露光しうるレジストが求められている。

一方、特許文献6には、熱昇華によりウエハ上に堆積させたフラーレン自体の薄膜をレジストとして用いることが開示されており、365nmないし405nmの範囲に主波長を有するUV光を放射源として露光することが記載されている。しかしながらこの方法では、レジスト膜を塗布により形成することができないという問題があった。

【0004】

また一方、紫外光または可視光照射下で反応する、フラーレン含有レジストとしては、フラーレンが樹脂の架橋剤として作用し、フラーレン架橋を形成することにより硬化するレジストが提案されている（特許文献7）。

また、特許文献8および9には、特定式で表されるポリアミク酸またはポリイミドと、フラーレンとからなる感光性樹脂組成物が提案されており、特許文献10には、多官能エポキシ樹脂と、特定のフェノールノボラックと、フラーレンとからなる光熱硬化性樹脂組成物が提案されている。

【0005】

上記のようなフラーレンを含有するレジストでは、無置換フラーレンなど、親水基を有さないフラーレンをレジスト成分として用いる場合には、フラーレンの溶解する特定の溶剤をレジスト溶剤として用いる必要があった。

このような状況において、紫外光または可視光照射下で反応し、ネガ型レジスト組成物として使用でき、高感度であって、しかも硬化物が耐熱性、絶縁性に優れるような、新規な光硬化性組成物の出現が望まれていた。

【0006】

【特許文献1】

特開平6-167812号公報

【特許文献2】

特開平6-19136号公報

【特許文献3】

特開平7-62105号公報

【特許文献4】

特開平10-282649号公報

【特許文献5】

特開平11-109613号公報

【特許文献6】

特開平7-134413号公報

【特許文献7】

特開平10-90893号公報

【特許文献8】

特開2000-214585号公報

【特許文献9】

特開2000-338668号公報

【特許文献10】

特開2001-323037号公報

【0007】

【発明の目的】

本発明は、紫外光あるいは可視光を含む広範な波長領域の光による硬化が可能であって、感度が高く、少ない露光で十分な硬化ができ、レジストとして用いた場合には微細なパターンを好適に形成でき、硬化物が耐熱性および絶縁性に優れた新規な光硬化性組成物およびそれを用いたネガ型フォトリソレジスト組成物を提供することを目的とする。

【0008】**【発明の概要】**

本発明の光硬化性組成物は、

(A) 光増感作用を有する、炭素クラスターおよび／またはその誘導体、

(B) 分子内に複数のヘテロ環を有する化合物、

および、必要に応じて

(C) 非感光性樹脂

を含有することを特徴としている。

【0009】

このような本発明の光硬化性組成物は、分子内にシロキサン結合を有する化合物を含有することが好ましく、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体 (A)、分子内にヘテロ環を有する化合物 (B) および非感光性樹脂 (C) の少なくとも1つが、分子内にシロキサン結合を有する化合物を含有することも好ましく、分子内にシロキサン結合を有する化合物が、溶媒を除く光硬化性組成物中に1～30重量%含まれることも好ましい。

【0010】

本発明の光硬化性組成物では、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体 (A) が、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンおよびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる1種以上を含有することが好ましく、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体 (A) が、フラーレンおよびフラーレン誘導体から選ばれる1種以上を含有することも好ましく、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体 (A) が、化学修飾されたフラーレンを含有することも好ましい。また、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体 (A) が、ヘテ

口環を有する炭素クラスターの誘導体を含有することも好ましい。さらに、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、フラーレンC₆₀とフラーレンC₇₀の合計が50～90重量%であるフラーレンを含有することも好ましい。

【0011】

本発明の光硬化性組成物では、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）100重量部中において、フラーレンおよびフラーレン誘導体の合計が、50～100重量部であることが好ましい。

また、本発明の光硬化性組成物は、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）が、側鎖にヘテロ環を有するポリマーを含有することが好ましく、側鎖にヘテロ環を有するポリマーが、アクリル系ポリマー、エポキシ系ポリマーおよびポリイミド系ポリマーよりなる群から選ばれるポリマーと、ヘテロ環を有する化合物とを反応させて得られるポリマーであることも好ましく、また、側鎖にヘテロ環を有するポリマーが、ポリイミド系ポリマーと、ヘテロ環を有する化合物とを反応させて得られ、少なくとも1つの末端にヘテロ環を有するポリマーであることも好ましい。

【0012】

さらに、本発明の光硬化性組成物は、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）が、分子量が200～100,000の化合物を含有することも好ましい。

本発明の光硬化性組成物では、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）が、ヘテロ環としてフラン環および／またはチオフェン環を有する化合物であることが好ましい。

【0013】

本発明のネガ型フォトレジストは、上記本発明の光硬化性組成物からなることを特徴としている。

【0014】

【発明の具体的説明】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明の光硬化性組成物は、(A) 光増感作用を有する、炭素クラスターおよび/またはその誘導体と、(B) 分子内にヘテロ環を有する化合物と、必要に応じて(C) 非感光性樹脂とを含有する。

(A) 炭素クラスターおよびその誘導体

本発明で用いることのできる炭素クラスターおよびその誘導体は、光増感作用を有する。ここで、光増感作用とは、光照射下で酸素分子にエネルギーを与え、一重項酸素 ($^1\text{O}_2$) を発生する作用を意味する。

【0015】

このような炭素クラスターおよびその誘導体としては、フラーレン、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、炭素数が60より少ない炭素クラスター、およびこれらの炭素クラスターを化学的に修飾した誘導体のうち、光増感作用を有するものをいずれも用いることができる。

本発明で用いられる炭素クラスターは、グラファイト電極を放電させるアーク法、炭化水素の不完全燃焼を制御する燃焼法などの方法によって得ることができる。

【0016】

炭素クラスターのうち、フラーレンとしては、フラーレンC60、フラーレンC70、フラーレンC76、フラーレンC78、フラーレンC82、フラーレンC84、フラーレンC90、フラーレンC96、最大凝集塊径が30 nm以下の高次フラーレンなどが挙げられ、このうちフラーレンC60、フラーレンC70、フラーレンC82などが好ましく用いられる。

【0017】

炭素クラスターの誘導体としては、一つ以上の基が結合した、化学修飾された炭素クラスターが挙げられる。炭素クラスターの誘導体は、たとえば、A.Kochら、Science, 252, 548(1991)、T.T.Gallagherら、J. Am. Chem. Soc, 114, 1103(1992)に報告されているエポキシ化反応、F.Wudlら、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 30, 1309(1991)に報告されている1、2級アミンとの付加反応、鈴木ら、J. Am. Chem. Soc, 114, 7301(1992)に報告されているDiels-Alder反応などの方法により得ることができる。

【0018】

本発明では、炭素クラスターの誘導体としては、化学修飾された炭素クラスターで、光増感作用を有するものをいずれも用いることができるが、化学修飾されたフラーレン（フラーレン誘導体）が好ましく用いられる。

本発明では、炭素クラスターの誘導体として、ヘテロ環を有する炭素クラスターの誘導体を用いてもよい。ヘテロ環を含有する炭素クラスターの誘導体としては、炭素クラスターにヘテロ環を有する基が結合した炭素クラスター誘導体が挙げられ、好ましくは、フラーレンにヘテロ環を有する基が結合した炭素クラスター誘導体が挙げられる。ここで、ヘテロ環を有する基としては、ヘテロ環としてフラン環および／またはチオフェン環を有する基が好ましい。

【0019】

ヘテロ環を有する炭素クラスターの誘導体は、炭素クラスターとフラン環などのヘテロ環を有する化合物とのDiels-Alder反応によって得ることができる。具体的には、フラーレンなどの炭素クラスターと、フルフリルアルコール、塩化フロイル、カルボキシフラン、フルフリルアミンなどのヘテロ環を有する化合物とを、両者が溶解する溶剤中で撹拌することで反応を進行させることができる。この場合、炭素クラスターとヘテロ環のモル比が、炭素クラスター／ヘテロ環<1を充たす量で炭素クラスターとヘテロ環を有する化合物とを用い、30～100℃の温度条件で反応を行うのが好ましい。

【0020】

ヘテロ環を有する炭素クラスターの誘導体は、単独で用いてもよく、その他の炭素クラスターおよび／または炭素クラスター誘導体と組み合わせて用いてもよい。本発明において、炭素クラスターの誘導体として、ヘテロ環を有する炭素クラスターの誘導体を用いた場合には、その他の炭素クラスターおよび／または炭素クラスターの誘導体、および、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物との相溶性、溶剤への溶解・分散性に優れるため好ましい。

【0021】

ヘテロ環を有する炭素クラスター誘導体が、ヘテロ環を複数有し、光照射により架橋あるいは重縮合できる化合物である場合には、特に感度が良好で形成パタ

ーの耐久性に優れる光硬化性組成物とすることができる。

また、本発明では、炭素クラスターの誘導体として、炭素クラスターにシロキサン結合を有する基が結合した炭素クラスターの誘導体を用いてもよい。

【0022】

本発明では、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、フラーレンおよび／またはその誘導体を含有するのが好ましく、フラーレンC60および／またはフラーレンC70あるいはそれらの誘導体を含有するのがより好ましく、フラーレンC60および／またはフラーレンC70を含有するのがさらに好ましい。

【0023】

また本発明では、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、フラーレンC60とフラーレンC70の合計が50～90重量%であるフラーレンを含有することも好ましく、フラーレンC60とフラーレンC70の合計が50～90重量%である粗製フラーレンを用いることができる。このような粗製フラーレンを含有する炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）を用いる場合には、十分な光増感作用を示し、かつ、高純度な精製フラーレンなどを用いる場合と比較して低コストで、本発明の光硬化性組成物を得ることができる。

【0024】

本発明で用いる炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、フラーレンC60および／またはフラーレンC70を含有する場合には、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）全量中における、フラーレンC60とフラーレンC70との合計量が50重量%以上であるのが好ましい。

これらの炭素クラスターおよび／またはその誘導体は、本発明の光硬化性組成物中にほぼ均一に存在するのが好ましく、可溶とする有機溶剤中に溶解して用いてもよいが、溶解せずに組成物中に分散して用いてもよい。

【0025】

炭素クラスターおよび／またはその誘導体を分散して用いる場合には、その分散方法としては、たとえば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミンなどのアミノ基含有ポリマーを有機酸で部分的に中和させた分散剤助剤および有機溶剤と、

炭素クラスターおよび／またはその誘導体とを容器に入れ、超音波分散、ビーズミル分散など機械的に混合させることにより行うことができる。具体的には、炭素クラスターおよび／またはその誘導体に対して、Avicia製Solspenseシリーズ（Solspense24000など）や味の素製PBシリーズなどの分散助剤を1～10%、有機溶剤を20～80%の割合で混合し、超音波ホモジナイザーで10～60分処理する方法や、炭素クラスターおよび／またはその誘導体、分散助剤および有機溶剤の混合液100重量部に、0.1～1mmのチタニアビーズを100～1000重量部加え、ビーズミル分散機にて処理する方法などが挙げられる。

(B) ヘテロ環を有する化合物

本発明で用いる分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）は、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）に光を照射した際の光増感作用により、ヘテロ環が反応部位となって、架橋あるいは重縮合することのできる化合物であって、ヘテロ環を分子内に2個以上有する。ヘテロ環としては、フラン環、チオフェン環、ピロール環が挙げられるが、本発明で用いる化合物（B）としては、分子内に複数のフラン環またはチオフェン環を有する化合物が好ましく、フラン環を有する化合物がより好ましい。

【0026】

本発明で用いる、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）は、低分子化合物であってもよく、また、高分子化合物であってもよく、これらを混合して用いてもよい。低分子化合物としては、分子量1000以下の化合物が、高分子化合物としては平均分子量2000以上の化合物が、それぞれ好ましく用いられる。

【0027】

分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）として、分子量1000以下の低分子化合物のみを用いる場合には、溶媒を除く光硬化性組成物中における化合物（B）の割合が、50重量%以下であると、光硬化性組成物を塗膜形成に適した粘度とするのが容易であるため好ましい。

分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）として、平均分子量が2000以上の化合物を用いる場合、化合物（B）としては、アクリル系ポリマー、エポ

キシ系ポリマー、ポリイミド系ポリマーなどのポリマーの側鎖に、ヘテロ環を導入した化合物、あるいは、ヘテロ環を含むモノマーを共重合させて得られたポリマーが挙げられる。このような化合物 (B) は、ポリマーの主鎖末端にヘテロ環を有する化合物であることも好ましい。

【0028】

本発明で用いる分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) は、分子の長軸方向の少なくとも一つの末端に、ヘテロ環を有していることが好ましい。

また、本発明で用いる分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) は、分子内にシロキサン結合を有することも好ましい。分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) が高分子化合物である場合、主鎖中にシロキサン結合が導入されていてもよく、側鎖にシロキサン結合を有する基を有していてもよい。

【0029】

シロキサン結合を含有する、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) は、たとえば、シロキサン結合を含有するポリマーの側鎖に、ヘテロ環を導入して得るか、ヘテロ環を有するポリマーにシロキサンマクロマーを反応させて得ることができる。シロキサン結合を含有するポリマーとしては、たとえば、ポリイミドの Si 変性物として X-22-8917 (信越化学社製)、コンポセラン H901 (荒川化学工業社製)、アクリル樹脂の Si 変性物として X-22-8084 (信越化学社製)、ウレタン樹脂の Si 変性物として X-22-2760 (信越化学社製)、コンポセラン U301 (荒川化学工業社製) エポキシ樹脂の Si 変性物としてコンポセラン E102 (荒川化学工業社製) などの市販樹脂が挙げられるほか、F₃-009-01 (日本ユニカー社製) などのシロキサンマクロマー、A-174 (日本ユニカー社製) などのシロキサン含有モノマーをアクリル樹脂合成時に共重合させて製造することができる。

【0030】

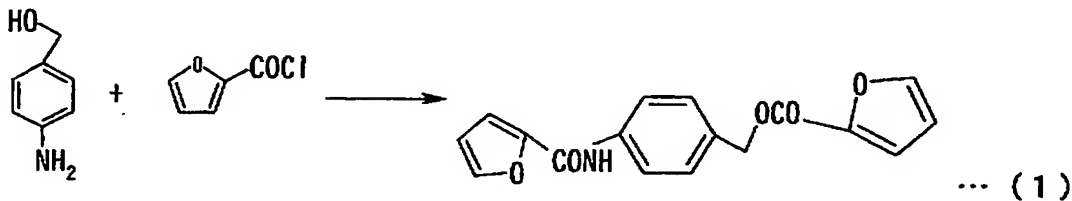
以下、ヘテロ環としてフラン環を有する化合物について、本発明で用いる分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) を具体的に説明するが、ヘテロ環としてチオフェン環を有する化合物についてもこれと同様である。

分子内に複数のフラン環を有する低分子化合物としては、好ましくは分子量 1000 以下、より好ましくは分子量 200 ~ 1000 の化合物が望ましく、たと

えば、フロイン、フリル、フルフリン、フルフリルスルフィドなどの化合物のほか、たとえば、p-アミノベンジルアルコールと2-塩化フロイルから合成される、下記式(1)で表される化合物、

【0031】

【化1】

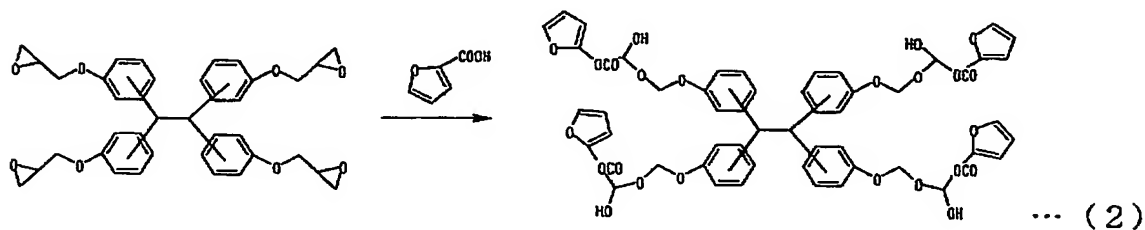


【0032】

多官能エポキシ化合物に2-カルボキシルフランを付加反応させた、下記式(2)で表される化合物、

【0033】

【化2】



【0034】

および、テトラカルボン酸無水物に、フルフリルアミンを反応させた化合物などが挙げられる。

分子内に複数のフラン環を有する高分子化合物としては、平均分子量が1000以上、好ましくは2000以上、より好ましくは2000~100,000の化合物が望ましく、たとえば、アクリル系ポリマー、エポキシ系ポリマーあるいはポリイミド系ポリマーに、フラン環を導入した化合物、あるいは、フラン環を有するモノマーを共重合させて得られたポリマーなどが挙げられる。

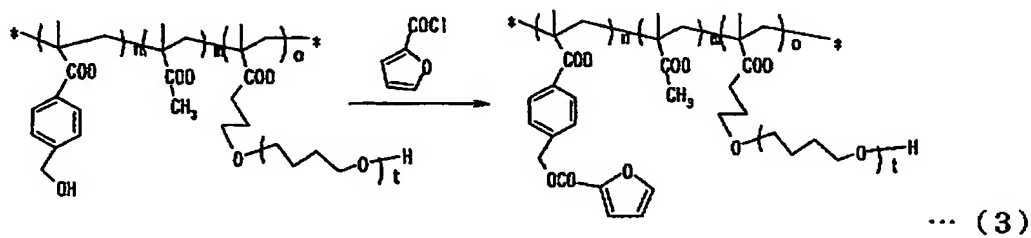
【0035】

具体的には、たとえば、アクリル系ポリマーと塩化フロイルなどのフラン環を

有する化合物とを反応させて得られる、下記式 (3) で表されるような高分子化合物；エポキシ系ポリマーとカルボキシルフランなどのフラン環を有する化合物とを反応させて得られる、下記式 (4) で表されるような高分子化合物；ポリイミド系ポリマーとフルフリルアルコールやフルフリルアミンなどの、フラン環を有する化合物とを反応させて得られる、下記式 (5)、(6) で表されるような高分子化合物などが挙げられる。

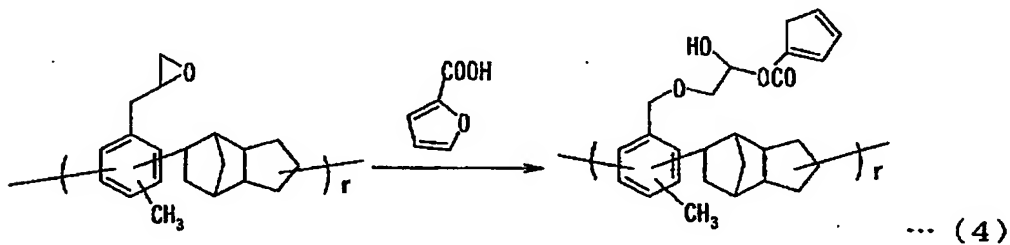
【0036】

【化3】



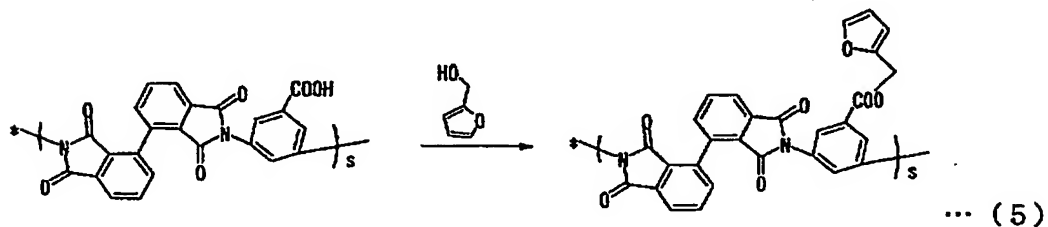
【0037】

【化4】



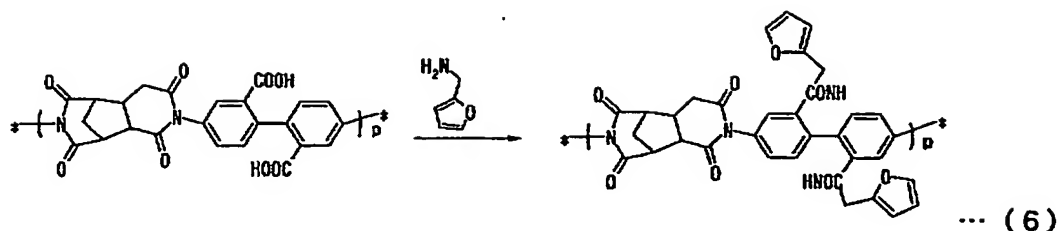
【0038】

【化5】



【0039】

【化 6】



【0040】

なお、式中、 $m \sim s$ はそれぞれ正の整数を表し、 t は 1 ～ 10 の整数を表す。

ここで、たとえば上記式 (3) で表されるようなアクリル系ポリマーから誘導される高分子化合物を製造する際に用いることのできるアクリル系ポリマーは、フラン環を導入する部位となる官能基を有する (メタ) アクリルモノマーと、必要に応じて併用可能なモノマーとを (共) 重合して得られる。

【0041】

(メタ) アクリルモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸、ヘキサヒドロフタル酸モノ 2-メタクリロイルオキシエチル、コハク酸モノ 2-メタクリロイルオキシエチル等のカルボキシル基含有モノマー類；(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル等の水酸基含有モノマー類；メタクリロイルオキシベンジルアルコール、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン等のフェノール性水酸基含有モノマー類等のモノマー類が挙げられ、これらから選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

【0042】

上記 (メタ) アクリルモノマーと併用可能なモノマーとしては、2-ベンジル-2-プロピルアクリレート、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ベンジル、グリシジル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸エステル類、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル系モノ

マー類、ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類等、(メタ) アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、(メタ) アクリル酸メトキシポリプロピレングリコール、(メタ) アクリル酸メトキシポリブチレングリコール、(メタ) アクリル酸プロピレングリコールポリブチレングリコール、(メタ) アクリル酸エチレングリコールポリプロピレングリコールなど側鎖にプロピレングリコール鎖、ブチレングリコール鎖、エチレングリコール鎖を含む(メタ) アクリル酸エステル等、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI)などが挙げられ、これらから選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

【0043】

アクリル系ポリマーは、上記モノマー類の共重合反応によって合成することができ、共重合反応はラジカル重合するが適当で、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法などによって行うことができる。中でも、溶液重合法が好ましく、その際に用いられる溶媒としては、モノマーと反応しないもので、生成するアクリル系ポリマーが溶解する溶媒であれば特に制限されないが、メタノール、エタノール、*n*-ヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0044】

また、たとえば上記式(4)で表されるようなエポキシ系ポリマーから誘導される高分子化合物を製造する際に用いることのできるエポキシ系ポリマーとしては、フラン環を導入する部位となるエポキシ基を複数有する高分子化合物をいずれも用いることができ、具体的には、たとえば、上記例示のポリマーのほか、ジャパンエポキシレジン社製エピコート154、エピコート157S65、エピコート1032、三井化学社製VG3101などのノボラック系樹脂をベースとした固形エポキシ化合物、ダイセル化学社製エポリードGT401などの脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0045】

さらに、たとえば上記式(5)、(6)で表されるような、ポリイミド系ポリマーから誘導される高分子化合物を製造する際に用いることのできるポリイミド系ポリマーは、酸無水物と、ジアミンとから合成される溶剤可溶性のポリイミド系ポリマーである。ポリイミド系ポリマーを製造する際の、酸無水物とジアミンとの使用割合は、ジアミンのアミノ基1当量に対して、酸無水物の酸無水物基が0.2~2当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは0.3~1.2当量となる割合であるのが望ましい。

【0046】

溶剤可溶性のポリイミド系ポリマーは、酸無水物とジアミンを非プロトン系極性溶媒中、通常-20℃~150℃、好ましくは0~100℃の温度条件下で重縮合反応させてポリアミック酸とした後、ピリジン、無水酢酸にて化学イミド化することにより得ることができる。

また、酸無水物とジアミンの比率を1より大きくすることでポリマー末端を酸無水物構造にすることができ、ここにフルフリルアミンを反応させることでポリイミド末端にフラン環を導入することも可能である。

【0047】

酸無水物としては、たとえば、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、シス-3,7-ジブチルシクロオクター1,5-ジエン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3,5,6-トリカルボニル-2-カルボキシノルボルナン-2:3,5:6-ジ無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、3-オキサビシクロ[3,2,1]オクタン-2,4-ジオン-6-スピロ-3'-(テトラヒドロフラン-2',5'-ジオン)、4,10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.02,7]ドデカン-3,5,9,11-テトラオンなどの化合物を挙げることができる。

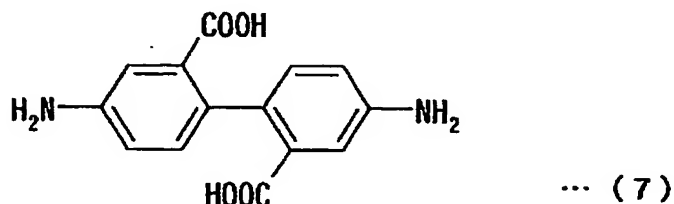
【0048】

ジアミンとしては、フラン環を導入する部位(官能基)を有するジアミンを用

いるのがよく、たとえば、3, 5-ジアミノ安息香酸、下記式(7)、(8)、(9)に示すジアミン化合物などが挙げられる。

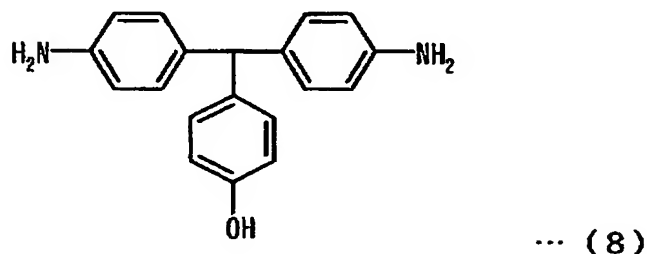
【0049】

【化7】



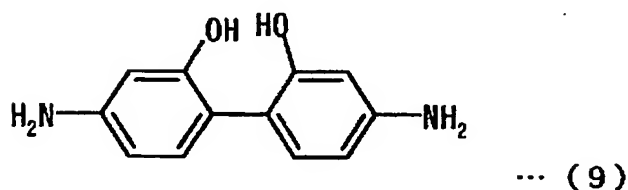
【0050】

【化8】



【0051】

【化9】



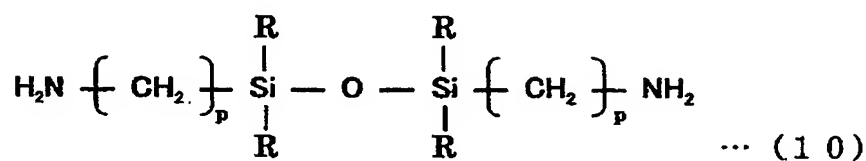
【0052】

また、フラン環を導入する部位(官能基)を有するジアミンとともに、その他のジアミンを併用することができる。併用可能なその他のジアミンとしては、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-

アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族ジアミン及び1,1-メタキシリレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]-ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族ジアミン、下記式(10)で表されるジアミノオルガノシロキサンなどが挙げられる。

【0053】

【化10】



【0054】

(式(10)中、Rは、それぞれ独立に炭素数1～12の炭化水素基を示し、pは1～3の整数であり、qは1～20の整数である。)

本発明の光硬化性組成物では、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物(B)を、光増感作用を有する炭素クラスターおよび/またはその誘導体(A)に対して、ヘテロ環の含有の割合が1～100,000倍モル量、好ましくは50～20,000倍モル量の範囲で用いるのが望ましい。

(C) 非感光性樹脂

本発明の光硬化性組成物は、所望の粘度の組成物とする目的、あるいは、塗膜の膜物性を調整する目的で、必要に応じて非感光性樹脂を含有することができる。本発明で用いることのできる非感光性樹脂としては、たとえば、上述したヘテロ環を有する高分子化合物を製造する際に用いられる、アクリル系ポリマー、固形エポキシ樹脂などのエポキシ系ポリマー、可溶性ポリイミドなどのポリイミド系ポリマー、シロキサン結合を含有するポリマー；その他、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾイミダゾールなどが挙げられる。これらのうち、芳香環を核水添することで可視光領域の透明性を改善した樹脂や、構成成分に脂肪族化合物を

用いた樹脂が好ましく用いられる。

【0055】

本発明で用いる非感光性樹脂 (C) は、耐熱樹脂であることが好ましく、分子内にシロキサン結合を有していることも好ましい。非感光性樹脂 (C) が分子内にシロキサン結合を有している場合には、シロキサン結合を主鎖中に有していてもよく、また、シロキサン結合を有する基を側鎖に有していてもよい。

これら非感光性樹脂 (C) の使用量は、ヘテロ環含有化合物 100 重量部に対して 0～1000 重量部であるのが望ましい。

シロキサン結合を有する化合物

本発明の光硬化性組成物は、分子内にシロキサン結合を有する化合物を含有することが好ましい。分子内にシロキサン結合を有する化合物は、酸素の塗膜への溶解、励起酸素の塗膜中での拡散を高めるために有効であり、光硬化性組成物中あるいはそれから形成された塗膜中に均一に相溶あるいは分散しているのが望ましい。

【0056】

分子内にシロキサン結合を有する化合物は、上述した炭素クラスターおよび／またはその誘導体 (A)、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B)、非感光性樹脂 (C) のいずれかの成分に含有されることが望ましいが、成分 (A)、(B)、(C) とは独立して含有されていてもよい。分子内にシロキサン結合を有する化合物が、上記 (A)、(B)、(C) の少なくとも一つに含有される場合には、シロキサン結合が、本発明の光硬化性組成物中に均一に相溶あるいは分散しやすいため好ましい。

このような分子内にシロキサン結合を有する化合物は、溶媒を除く光硬化性組成物中に 1～30 重量%含まれるのが好ましい。

溶剤

本発明の光硬化性組成物は、各組成成分の選定に応じて、適宜選択して有機溶剤を含有することができる。本発明で用いる溶剤は、光硬化性組成物の各組成成分を溶解するものが好ましいが、均一に分散するものであってもよい。溶剤としては、たとえば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノ

ン、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトンなどを挙げることができ、これらから選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

【0057】

これらのうち、塗膜の均一性、安全性から、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、シクロヘキサノン、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトンが好ましく用いられる。

【0058】

溶剤は、本発明の光硬化性組成物が、所望の粘度あるいは濃度となる量で用いることができる。

光重合開始剤

本発明の光硬化性組成物は、感光特性の調整のため、光増感作用を有する炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）以外に、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤などを少量含有していてもよい。

【0059】

光ラジカル重合開始剤としては、たとえば、ベンジル、ジアセチル等の α -ジケトン類；ベンゾイン等のアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類；チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α' -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-

モルホリノフェニル)ーブタンー1ーオン等のアセトフェノン類;アントラキノ
ン、1,4ーナフトキノン等のキノン類;フェナシルクロライド、トリプロモメ
チルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)ーsートリアジン等のハロ
ゲン化合物;ジーteeブチルパーオキサイド等の過酸化物;2,4,6ートリメ
チルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどのアシルホスフィンオキサ
イド類等が挙げられる。また、市販品としては、イルガキュア184、651,
500,907、CG1369、CG24-61、ダロキュア1116,117
3(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、ルシリンLR8728,TP
O(BASF社製)、ユベクリルP36(UCB社製)等を挙げることができる。

【0060】

また、光カチオン重合開始剤としては、公知の光カチオン重合開始剤を用いる
ことができ、たとえば、ジアゾニウム塩であるアデカウルトラセットPP-33
(旭電化工業(株)製)、スルホニウム塩であるオプトマーSP-150,17
0(旭電化工業(株)製)、メタロセン化合物であるイルガキュア261(チバ
・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)等の市販品を用いることができる。

その他の成分

本発明の光硬化性組成物は、その効果を損なわないかぎり、必要に応じて上記
以外の成分を含有することができる。その他の成分としては、たとえば、従来公
知のネガ型フォトレジスト組成物の添加剤として使用可能なものが挙げられる。

<光硬化性組成物>

本発明の光硬化性組成物は、上記各成分からなる組成物であって、光照射によ
り、その成分が架橋あるいは重縮合して、硬化する性質を有する。このような本
発明の光硬化性組成物は、通常、溶剤を含有し塗布に適した粘度に調整した光硬
化性組成物として用い、塗膜を形成し、溶剤を除去した後、光照射により硬化さ
せることができる。

【0061】

本発明の光硬化性組成物は、その成分として、光増感作用を有する、炭素クラ
スターおよび/またはその誘導体(A)を含有するため、光照射によって(A)

が酸素を励起し、励起酸素が、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）のヘテロ環における重縮合を促進するため、その他の光重合開始剤を用いない場合であっても、可視光あるいは紫外光を含む広範な波長領域で優れた感度特性を示し、特にシロキサン結合を有する化合物を含有する場合には、架橋反応の媒体となる励起酸素の移動度を高め、より優れた感度特性を示す。

【0062】

また、本発明の光硬化性組成物は、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）を含有することにより、形成されたパターンの耐久性を向上し、絶縁性、耐熱性に優れた硬化膜を形成することができる。また、本発明の光硬化性組成物から形成された硬化物は、耐熱性、絶縁性、耐薬品性に優れる。

このような本発明の光硬化性組成物は、微細なパターンを形成しうるネガ型フォトリソグラフ組成物として好適に使用でき、半導体素子、液晶素子などの製造や、各素子の実装分野で使用される感光性絶縁膜を、少ない熱履歴／光照射履歴で製造することができる。

【0063】

また、本発明の光硬化性組成物は、微細な形状の素材上にも塗膜を形成でき、本発明の光硬化性組成物から形成された硬化物が、耐熱性、絶縁性、耐薬品性に優れる特性により、各種素材への被膜形成用素材としても好適に用いることができる。被膜を形成する素材としては、ガラス、金属などの無機素材、プラスチックなどの有機素材のいずれでもよく、たとえば医薬品容器の被覆材などの用途に用いることができる。

【0064】

このような本発明の光硬化性組成物を、ネガ型フォトリソグラフ用組成物として用いる場合、たとえば、以下のようにしてパターン形成を行うことができる。

＜パターンの形成方法＞

所望の粘度、濃度に調整した本発明の光硬化性組成物を、基材に塗布し、乾燥により溶剤を除去し、露光、現像を行うことにより、微細なパターン形状を得ることができる。

【0065】

塗布は、通常の塗膜形成方法を使用することができ、具体的には、例えばスクリーン印刷法、ロール塗布法、回転塗布法、流延塗布法等を挙げることができる。

塗布する基材は、膜が塗布可能であれば特に制限されない。例えば基材として、ポリエステル、ポリカーボネート、芳香族アミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ガラス、シリコンなどのフィルム又は基材が挙げられる。これらのうち、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、シリコン基材が好ましい。

【0066】

前記塗膜の乾燥温度は、後の各工程に影響がない程度に前記膜中の溶剤が除去できる温度で、具体的には、例えば60～130℃程度である。膜の厚さは、通常0.5～50μmである。

次に、所定の形状に可視光、紫外光などの放射線を照射し、現像して造形する工程に進む。前記膜に、所望の形状に放射線を照射して露光し、露光部分を架橋させて不溶化した後、現像液を使用して未露光部分を溶解、除去して造形する。この際用いられる放射線としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、g線、i線ステッパー等の紫外線または電子線、レーザー光線等である。放射線の照射は、放射線が紫外線の場合は、通常マスクパターンを介して照射するが、電子線あるいはレーザー光線等の場合は、マスクを介せずに直接所望の形状に照射するのが好ましい。また、上記現像液としては、アルカリ現像液、有機溶剤現像液または水性現像液を用いることができる。

【0067】

【発明の効果】

本発明によれば、ネガ型フォトリジスト組成物として好適に使用でき、高い感度特性で微細なパターンを形成でき、耐熱性、耐薬品性、絶縁性に優れた硬化膜を製造できる光硬化性組成物を提供することができる。本発明の光硬化性組成物を用いると、半導体素子、液晶素子などの製造や、各素子の実装分野で使用される感光性絶縁膜を、少ない熱履歴／光照射履歴で製造することができる。

【0068】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0069】**【調製例1】**

粗製フラーレン（本庄ケミカル社製；フラーレンC60を約85%含有）7gをトルエン100mlに懸濁-溶解し、この溶液に閃光放電ランプ（USHIO社製）を電流密度2kA/cm²、パルス幅0.3msの条件で10パルス照射して、炭素クラスター類（A）を得た。

【0070】

炭素クラスター類（A）をTOF-MSにて質量分析したところ、C60の1分子当たり、平均で酸素原子が1～5個付加しており、J. Am. Chem. Soc., 114, 1103 (1992)にあるように、エポキシ化が進行したフラーレンの混合物であることが推察された。

【0071】**【調製例2】**

粗製フラーレン（フロンティアカーボン社製；フラーレンC60を約60%含有）10g、Solsperse20000（Avicia社製）0.5g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート40g、0.5mmφのチタニアビーズを50gをビーズミル分散機にて分散混合した。

【0072】

チタニアビーズを金網で除去し、フラーレン分散液（固形分濃度＝16%）である炭素クラスター類（B）を45g得た。分散液は沈降が全く見られず、5℃で1ヶ月放置しても安定であった。

【0073】**【調製例3】**

後述する調製例6で合成した化合物（ロ）5gと粗製フラーレン（フロンティアカーボン社製；フラーレンC60を約60%含有）0.1g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gを遮光した容器に入れ、超音波照射

下、80℃で5時間反応混合させた。

【0074】

反応混合前は、粗製フラーレンのほとんどが沈降していたが、反応混合後は沈降が全く見られず、5℃で1ヶ月放置しても安定であった。

この溶液（固形分濃度33%）を炭素クラスター類（C）とする。

【0075】

【調製例4】

フランカルボン酸1gと粗製フラーレン（フロンティアカーボン社製；フラーレンC60を約60%含有）100gをトルエン溶剤中で3時間還流加熱した後、トルエン及び未反応フランカルボン酸を留去・乾燥し、生成物を100g回収した。

【0076】

回収物の元素分析から、フラン由来と思われる酸素を検出した。得られた生成物を炭素クラスター類（D）とする。

【0077】

【調製例5】

エピコート1031S（ジャパンエポキシレジン（株）製）10gをN,N-ジメチルアセトアミド100gに溶解し、2-塩化フロイル8gを加えた。この溶液にピリジン10gを滴下し、3時間攪拌した。希塩酸150gを滴下して析出物を回収し、酢酸エチルに溶解して水洗し、化合物（イ）を13g得た。

【0078】

【調製例6】

エポキシ化合物エポリドPB3600（ダイセル化学社製）10gをN,N-ジメチルアセトアミド100gに溶解し、2-塩化フロイル10gを加えた。この溶液にピリジン9gを滴下し、3時間攪拌した。希塩酸150gを滴下して析出物を回収し、酢酸エチルに溶解して水洗し、フラン環が側鎖に導入された化合物（ロ）を14g得た。

【0079】

【調製例7】

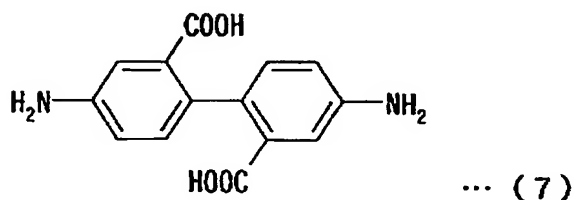
4,10-ジオキサトリシクロ [6.3.1.02,7] ドデカン-3,5,9,11-テトラオン 2.
39 g、下記式 (7) で表される化合物 1.55 g、ジアミノジフェニルメタン
1.05 g、LP-7100(信越化学社製) 0.1 g と γ -ブチロラクトン 11.5 g を
混合し、60℃で12時間密閉下で反応させた。次いでピリジン 4.2 g、無水
酢酸 4.3 g を加え、110℃で4時間反応させた後、ポリマーをメタノールで
析出させて 4.7 g 回収した。

【0080】

次いで、ポリマー 3 g を N,N-ジメチルアセトアミド 50 g に溶解し、2-塩化フ
ロイル 0.5 g を加えた。この溶液にピリジン 1 g を滴下し3時間攪拌し、希塩
酸 70 g を滴下して析出物を 2.7 g 回収した。得られた回収物には NMR、I
R 分析からポリイミド構造とフラン環が確認された。この化合物を化合物 (ハ)
とする。

【0081】

【化11】



【0082】

【調製例 8】

メタクリル酸メチル 30 g、メタクリロイルオキシベンジルアルコール 10 g
、メタクリル酸ベンジル 10 g、スチレン 50 g、プロピレングリコールモノメ
チルエーテルアセテート 200 g、アゾビスイソブチリロニトリル 1 g を混合し
、80℃で3時間ラジカル重合反応させた後、大量のメタノールに開けてポリマ
ーを回収した。回収したポリマー 5 g を N,N-ジメチルアセトアミド 10 g に溶解
し、2-塩化フロイル 3.5 g を加えた。この溶液にピリジン 3 g を滴下し3時間
攪拌し、希塩酸 30 g を滴下して析出物を 2.7 g 回収した。この化合物を化合
物 (ニ) とする。

【0083】

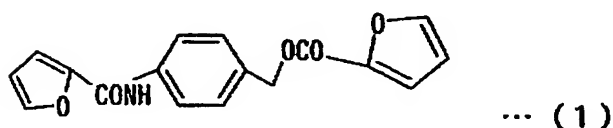
【実施例 1】

(1) 感光性組成物の調製；

感光剤として予めトルエンに 0.5% 濃度に溶解させた溶解した粗製フラーレン（本庄ケミカル社製；フラーレン C60 を約 85% 含有）1 g を、ヘテロ環含有化合物として、下記式（1）で表される化合物（1）10 g、溶剤としてシクロヘキサノン 50 g、添加剤としてリカコート SN-20（新日本理化社製）12 g を攪拌混合し、感光性樹脂組成物を調製した。

【0084】

【化 12】



【0085】

(2) 塗膜の作成およびパターンニング；

シリコンウエハー上にスピncerコーターを用いて上記感光性樹脂組成物を塗布して、塗膜を 90℃ で 10 分間乾燥して溶媒を除去し、厚さ 5 μm の塗膜に形成した。

次いで、露光用マスク（口径 5 μm のパターン）を介して、高圧水銀灯により光照射した。照射量は 100 mJ/cm²（i 線（波長 365 nm の紫外線）での測定値）とした。露光処理された薄膜に対して、組成物に用いた溶剤を現像液として dip 現像処理を 50 秒間行った。次いで超純水による水洗処理を行った。走査型電子顕微鏡により薄膜を観察し、当該断面形状の底面の幅および高さを測定したところ、底面の幅が 5 μm ± 0.5 μm、高さが 5 μm ± 1 μm と、寸法精度が高いレジストパターンが得られ、露光・現像の評価は「良好」であった。

(3) 薄膜の物性評価；

薄膜の誘電率、抵抗値、耐熱性、耐久性を、露光・現像処理を経た 5 μm 膜厚の薄膜で行ったところ、誘電率は 3.1、抵抗値は 10¹² Ω·cm、耐熱性は 300℃ における重量減少が 3% であった。

【0086】

耐久性は、銅スパッタ処理をしたシリコンウエハー上に薄膜を形成した後、薄膜上に銅スパッター銅電解メッキ処理を行い、薄膜を銅で挟み込んだサンプルを準備し、PCT(121℃、100%RH、2 atm、168hr)前後でのピール強度を測定してその強度低下率で評価を行った。低下率は5%であった。

なお、各物性値に対して実用上求められる性能値は、以下の通りであり、いずれもがこれら要求をクリアしており、実用特性は良好であった。

- ・誘電率；< 3.5、
- ・抵抗値；> $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 、
- ・300℃における重量減少；< 10%、
- ・ピール強度低下率；< 20%

【0087】

【実施例2～8】

実施例1において、用いた各成分および量を表1に示すように変更したことの他は、実施例1と同様にして、感光組成物の調製、塗膜の作成およびパターンニング、薄膜の評価を行った。結果を表2に示す。

【0088】

【表1】

実施例	感光剤		ヘテロ環含有化合物			ヘテロ環含有化合物/ 感光剤モル比 *2)	溶剤	その他の成分	その他樹脂の ヘテロ環含有化合物に対する割合 (重量部)	全固形分 濃度(%)
	種	量	種	量	含有割合 % *1)					
実施例1	粗製フラーレン(本庄ケミカル社製)の0.5%トルエン溶液	1g	化合物(I)	1g	29	860	シクロヘキサノン 10g	SN-20 12g, F3-009-01(日本ユニカー社製) 0.5g	290	15
実施例2	炭素クラスタースター類(A)	5mg	化合物(I)、 化合物(ハ)	1g、 3g	21	1430	シクロヘキサノン 10g	イルガキエ7261(チバ・スベントラルティ・ケミカルズ(株)製) 100mg、 コンボセチンE102(荒川化学工業社製) 1g(50%soln)	25	31
実施例3	炭素クラスタースター類(B)	2g	化合物(ロ)、 化合物(ハ)	1g、 3g	0	17	プロピレングリコールモノエーテル アセテート 20g	ベンゾフェノン 0.1g	0	16.6
実施例4	炭素クラスタースター類(A)	0.5g	化合物(ニ)	20g	0	43	シクロヘキサノン 100g	X-22-8917(信越化学社製) 40g	400	37
実施例5	炭素クラスタースター類(C)	3g	化合物(ハ)	30g	0	45	γ-ブチロラクトン 100g		0	23
実施例6	炭素クラスタースター類(D)	60mg	化合物(I)	130g	32	10030	シクロヘキサノン 2000g	SN-20 70g、 X-22-8084(信越化学社製) 200g	208	17
実施例7	粗製フラーレン(フロンティアカーボン社製)、 炭素クラスタースター類(A)	1g、 50mg	化合物(ハ)	2g	0	2.8	乳酸エチル 5g	イルガキエ7261(チバ・スベントラルティ・ケミカルズ(株)製) 100mg、 エポリドQT401(ダウ化学社製)	50	45
実施例8	コランニユレン	10mg	化合物(ロ)	3g	0	230	プロピレングリコールモノエーテル アセテート 20g	γシクロデキストリン 100mg、 X-22-8917(信越化学社製) 8g	287	31

*1) 全固形分中の低分子ヘテロ環含有化合物の割合

*2) 感光剤のモル数は、感光剤が全てC80純品として算出した値。フラン環量は合成に用いたフラン化合物量を元に算出。

【0089】

【表2】

表2

	5 μ パターニング性	誘電率	抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	重量 減少率 (%)	ピール強度 低下率 (%)
実施例1	良好	3.1	10^{12}	3	5
実施例2	良好	3.3	10^{12}	7	4
実施例3	良好	3	10^{12}	8	10
実施例4	良好	3.4	10^{11}	8	5
実施例5	良好	3	10^{12}	1	10
実施例6	良好	3.4	10^{10}	9	18
実施例7	良好	2.8	10^{13}	3	6
実施例8	良好	3.4	10^{10}	9	6

【0090】

【比較例1】

感光剤として予めトルエンに0.5%濃度に溶解させた溶解した粗製フラーレン（フロンティアカーボン社製；フラーレンC60を約60%含有）1gを、ヘテロ環含有化合物として化合物（ロ）10g、溶剤としてジクロロベンゼン50gを攪拌混合し、感光性樹脂組成物を調製した。

【0091】

実施例1と同様に基板に膜厚5 μm に成膜し、露光-現像処理を行ったところ、塗膜が全て現状液に溶解し、100mJ/cm²の照射量では塗膜の光硬化が十分進んでいないことが分かった。

【0092】

【比較例2】

感光剤として予めジクロロベンゼンに0.7%濃度に溶解させた溶解した粗製フラーレン（本庄ケミカル社製；フラーレンC60を約85%含有）1gを、ヘテロ環含有化合物として化合物（ロ）10g、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50gを攪拌混合し、感光性樹脂組成物を調製し

た。

【0093】

実施例 1 と同様に基板に塗布しようとしたが、フラーレンが析出し、均一な塗膜が得られなかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 本発明の光硬化性組成物は、(A) 光増感作用を有する、炭素クラスターおよび／またはその誘導体、(B) 分子内に複数のヘテロ環を有する化合物、および、必要に応じて (C) 非感光性樹脂を含有することを特徴としている。このような本発明の光硬化性組成物は、分子内にシロキサン結合を有する化合物を含有することも好ましい。

【効果】 本発明によれば、ネガ型フォトリソグラフ組成物として好適に使用でき、高い感度特性で微細なパターンを形成でき、耐熱性、耐薬品性、絶縁性に優れた硬化膜を製造できる光硬化性組成物を提供することができる。本発明の光硬化性組成物を用いると、半導体素子、液晶素子などの製造や、各素子の実装分野で使用される感光性絶縁膜を、少ない熱履歴／光照射履歴で製造することができる。

【選択図】 なし

特願 2002-345526

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2003年 9月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 J S R 株式会社